

Request Form for Translation

U. S. Serial No. :

09/574,203

Requester's Name:

Hien Tran

Phone No.:

308-4253

Fax No.:

(703) 872-9466

Office Location:

CP3 - 10B08

Art Unit/Org.:

1764

Group Director:

Is this for Board of Patent Appeals? _____

Date of Request:

6/15/03

Date Needed By:

6/12/03

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Translation Branch
The world of foreign pri r art to you.

Translations

S.T.I.C. Translations Branch

Phone:	308-0881
Fax:	308-0989
Location:	Crystal Plaza 3/4 Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)

1. <input checked="" type="checkbox"/>	Patent	Document No.	EP 615777
	Language		
	Country Code	EP	
	Publication Date		
	No. of Pages	(filled by STIC)	
2. <input type="checkbox"/>	Article	Author	
	Language		
	Country		
3. <input type="checkbox"/>	Other	Type of Document	
	RECEIVED	Country	
	TRANSLATED	Language	
	03 JUN 03 PH 403		
<u>Document Delivery (Select Preference):</u>			
<input type="checkbox"/>	Delivery to nearest EIC/Office	Date:	(STIC Only)
<input checked="" type="checkbox"/>	Call for Pick-up	Date:	(STIC Only)
<input type="checkbox"/>	Fax Back	Date:	(STIC Only)

STIC USE ONLY

54-00-1128-812-1-18.00-WI

Copy/Search

Processor:

Translation

Date logged in:

6-11-03

Date assigned:

PTO estimated words:

Date filled:

Number of pages:

Equivalent found:

In-House Translation Available:

Doc. No.:

In-House:

Contractor:

Country:

Translator:

Name:

Remarks:

Assigned:

Priority:

Returned:

Sent:

Returned:

2/5/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010019284 **Image available**

WPI Acc No: 94-286996/199436

XRAM Acc No: C94-130911

Reduction of nitrogen oxide(s) in oxygen@-contg. gases - using urea as reducing agent and nitrogen oxide reducing catalyst

Patent Assignee: MAN NUTZFAHRZEUGE AG (MAUG); MAN NUTZFAHRZEUGE GMBH (MAUG)

Inventor: JACOB E; KREUTMAIR J; EBERHARD J

Number of Countries: 005 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 615777	A1	19940921	EP 94101681	A	19940204	B01D-053/36	199436 B
DE 4308542	A1	19940922	DE 4308542	A	19930317	B01D-053/36	199437
EP 615777	B1	19970827	EP 94101681	A	19940204	B01D-053/86	199739
DE 59403820	G	19971002	DE 503820	A	19940204	B01D-053/86	199745
			EP 94101681	A	19940204		

Priority Applications (No Type Date): DE 4308542 A 19930317

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; DE 4038054; JP 2258017; JP 2261519; US 3826810; US 4061597; JP 2258017; JP 2261519

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
EP 615777	A1	G	8			
				Designated States (Regional): AT DE FR IT SE		
DE 4308542	A1		6			
EP 615777	B1	G	6			
				Designated States (Regional): AT DE FR IT SE		
DE 59403820	G			Based on	EP 615777	

Abstract (Basic): EP 615777 A

Selective catalytic NOx redn. in O₂-contg. gases involves using urea as reducing agent and a NOx redn. catalyst, in which the urea is hydrolysed on a hydrolysis catalyst to NH₃ and CO₂ before contacting with the redn. catalyst. The urea is introduced into the gas as a solid. An appts. for carrying out the process is also claimed.

ADVANTAGE - Avoids using aq. urea soln. as reducing agent.

Dwg.1,2/3

Title Terms: REDUCE; NITROGEN; OXIDE; OXYGEN; CONTAIN; GAS; UREA; REDUCE; AGENT; NITROGEN; OXIDE; REDUCE; CATALYST

Derwent Class: E16; E36; J01

International Patent Class (Main): B01D-053/36; B01D-053/86

International Patent Class (Additional): B01D-053/56; B01J-004/00

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 0 615 777 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
27.08.1997 Patentblatt 1997/35

(51) Int. Cl.⁶: B01D 53/86, B01D 53/56

(21) Anmeldenummer: 94101681.8

(22) Anmeldetag: 04.02.1994

(54) Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von NOx in wasser dampf- und
sauerstoffhaltigen Gasen

Process for the selective catalytic NOx reduction in water vapour and oxygen containing gases

Procédé pour la réduction catalytique sélective de NOx des gaz contenant de vapeur d'eau et
d'oxygène

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT DE FR IT SE

(30) Priorität: 17.03.1993 DE 4308542

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.09.1994 Patentblatt 1994/38

(73) Patentinhaber:

MAN Nutzfahrzeuge Aktiengesellschaft
80976 München (DE)

(72) Erfinder:

- Eberhard, Jacob Dr. Dipl.-Chem.
D-82327 Tutzing (DE)
- Kreutmaier, Josef Dipl.-Ing.
D-85276 Pfaffenhofen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A- 4 038 054 US-A- 3 826 810
US-A- 4 061 597

- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 012 (C-0795) 10. Januar 1991 & JP-A-02 261 519 (BABCOCK HITACHI KK) 24. Oktober 1990
- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 007 (C-0794) 9. Januar 1991 & JP-A-02 258 017 (BABCOCK HITACHI KK) 18. Oktober 1990

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

PTO 2003-3867

S.T.I.C. Translations Branch

EP 0 615 777 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven katalytischen NO_x-Reduktion in wasser dampf- und sauerstoffhaltigen Gasen, wie Abgasen unter Anwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel und einem NO_x-Reduktionskatalysator, wobei der Harnstoff vor Kontakt mit dem Reduktionskatalysator an einem Hydrolysekatalysator quantitativ zu NH₃ und CO₂ hydrolysiert wird.

Ein Verfahren dieser Art ist aus der DE 40 38 054 bekannt. Danach wird eine Harnstofflösung aus einem Vorratsbehälter auf einen beheizten Verdampfer/Katalysator fein versprührt und mit den zu reinigenden Gasen durch einen Reduktionskatalysator (SCR-Katalysator) geführt. Hierbei handelt es sich um die Verwendung einer wässrigen Harnstofflösung, die einen relativ hohen Gefrierpunkt (- 11° C) hat und damit bei vielen Einsätzen (z. B. im Winterbetrieb bei Fahrzeugen) eine Beheizung des Vorrats- und Dosiersystems benötigt. Zur Herstellung der wässrigen Harnstofflösung wird zudem salzfrees, deionisiertes Wasser benötigt, damit die Katalysatoren nicht "verkalken", d. h. nicht durch Beläge auf den Katalysatoroberflächen aus Natrium-, Calcium- Magnesiumsalzen deaktiviert werden. Die Anwendung des deionisierten Wassers verteuert die Herstellung der wässrigen Harnstofflösung. Die benötigte Wärmeleistung für Verdampfung und Hydrolyse der wässrigen Harnstoffwasserlösung (32,5 Gew.-%) liegt bei ca. 7.700 kJ/kg Harnstoff (Aufheizung von 25 auf 250° C). Ca. 80% dieser Energie benötigt allein die Verdampfung des Wassers und die Überhitzung des Wasserdampfes auf 250° C. Das Eindüsen einer wässrigen Harnstofflösung in das Abgas führt deshalb zu einer deutlichen Abkühlung des Abgases, die bei kleinen Abgasmassenströmen z. B. 35°C betragen kann. Hierdurch kann die untere Arbeitstemperaturgrenze des SCR-Katalysators unterschritten werden, so daß die NO_x-Reduktion im Abgas nicht mit dem notwendigen Umsatzgrad abläuft. Ein weiterer Nachteil der wässrigen Lösung ist, daß durch den Wasseranteil sich das bei Fahrzeugen mitzuführende Gewicht des Reduktionsmittels um 67,5% und das Volumen des Vorratsbehälters pro kg Harnstoff von 1,43 l (fester Harnstoff) auf 2,82 l (32,5%ige Harnstofflösung) erhöht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das bekannte Verfahren dahingehend weiter zu entwickeln, daß die Nachteile, die die Anwendung einer wässrigen Harnstofflösung als Reduktionsmittel mit sich bringt, beseitigt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Es konnte festgestellt werden, daß ein Aerosol aus Harnstoffstaub oder Harnstoffmikropills und Luft mit Hilfe von Gasmischern, Verdampfern und Katalysatoren, wie sie beispielsweise aus DE 42 03 807 (veröffentlicht am 12.8.93) bekannt sind, mit ähnlich hohem Wirkungsgrad als Reduktionsmittel zur NO_x-Verminderung eingesetzt werden kann, wie eine wässrige Harnstofflösung, wobei sich aber die oben aufgeführten

Nachteile der Anwendung einer wässrigen Harnstofflösung vollständig vermeiden lassen. Die erfindungsgemäße Verwendung von festem Harnstoff bietet viele Vorteile. Es ist ein uneingeschränkter Winterbetrieb möglich, besonders vorteilhaft bei Fahrzeugen, da keine Zusatzbeheizung von Vorratstank und Dosiersystem notwendig ist.

Außerdem ist eine Halbierung des Volumens des Vorratsbehälters und eine Reduzierung des Gewichtes des Reduktionsmittels um mindestens 67% möglich. Die untere Arbeitstemperaturgrenze des Systems kann um max. 35°C gesenkt werden. Darüber hinaus erreicht man eine Kostenreduzierung des Reduktionsmittels durch deutlich geringere Einsatz-, Herstell- und Transportkosten.

Für den Fahrzeugeinsatz des Systems summieren sich die genannten Vorteile zu einer signifikant besseren Performance des Gesamtsystems. Bei stationärem Einsatz stellen die Vorteile einen technischen Fortschritt dar.

Der Harnstoff wird vorzugsweise in Form von Mikropills verwendet, die sich mittels Dosiergeräten sehr genau dosieren lassen.

Für eine exakte Dosierung und reibungslose Beschickung der Harnstoffmikropills ist es notwendig, das Material fließfähig zu halten, Harnstoff ist hygroscopisch und neigt unter Belastung zu kaltem Fließen. Beim Lagern und Fördern des Harnstoffs besteht deshalb die prinzipielle Gefahr des Verbackens und damit von Funktionsstörungen bei der Dosierung.

Aus der JP-A-2 261 519 ist ein Verfahren bekannt, bei dem fester Harnstoff thermisch zerlegt wird und mit dem entstehenden NH₃ Stickoxide aus einem Abgas reduziert werden.

Die Erfindung wird an Hand eines in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbildes näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Katalysatorsystem

Fig. 2 ein Dosiersystem für festen Harnstoff.

In einem Vorratsbehälter 11 (Fig. 2) ist Harnstoff in Form von Mikropills 12 enthalten. Der Vorratsbehälter 11 mündet in ein motorbetriebenes (13) Spiralo-Rohr-Präzisions-Dosiergerät 14, dessen Ausgangsrohr 15 senkrecht in eine Förderleitung 10 mündet. Die Förderung von Harnstoffmikropills erfolgt mit Preßluft 16, die über eine Injektor-Düse 17 vor der Mündung des Ausgangsrohres 15 des Dosiergerätes 14 in die Förderleitung 10 eingeblasen wird und dabei die Mikropills 12 mitreißt.

Zur Erhaltung der Fließfähigkeit des Harnstoffs befindet sich dieser in einem Plastikbehälter (nicht dargestellt) verpackt im Vorratsbehälter 11. Der Plastikbehälter wird mittels eines, ebenfalls nicht dargestellten, Auslaufbereich des Vorratsbehälters 11 angeordneten Durchstichmechanismus geöffnet.

Die Förderleitung 10 mündet in ein in Fig. 1 gezeigtes Katalysatorsystem 30, das aus einer Einlaufkammer 32, einem Hydrolysekatalysator 34, einem Reduktions-

BEST AVAILABLE COPY

katalysator 5, einem Oxidationskatalysator 35 und einem Schallabsorptionsdämpfer 36 besteht.

Die in die Einlaufkammer 32 einmündende Förderleitung 10 hat am Ausgang eine Druckzerstäuberdüse 9. In die Einlaufkammer 32 wird ferner das zu reinigende Gas 18, beispielsweise Abgas eines Dieselmotors, tangential eingeführt. Der dabei hervorgerufene Drall im Abgas wird durch einen Drallkegel 33 verstärkt, der die Einlaufkammer 32 in zwei Räume unterteilt. Das Abgas 18 gelangt durch den Drallkegel 33 in den zweiten Raum, in dem sich die Druckzerstäuberdüse 9 befindet.

Das erfundungsgemäße Verfahren wird an Hand von Ausführungsbeispielen nachfolgend näher erläutert.

Beispiel 1

Zur Abgaserzeugung dient ein 12 l-Sechszylindermotor mit verbrauchsoptimierter Einstellung und einem Dieselfahrstoff mit einem Schwefelmassenanteil von 0,045%. Der Motor wird im 13-Stufentest nach 88/77/EWG betrieben. Versuchsziel war die Verminderung der limitierten Schadstoffe von 11 g NO_x/KWh; 3,5 g CO/KWh und 1,1 g HC/KWh um jeweils mindestens 70%. Als Reduktionsmittel für NO_x wurden Mikroprills aus Harnstoff mit einem Durchmesser von 0,4 - 0,8 mm mit der in Fig. 2 gezeigten Dosiereinrichtung auf ein Katalysatorsystem gemäß Fig. 1 aufgesprührt. Folgende Katalysatoren wurden eingesetzt:

1) Ein Hydrolysekatalysator 34 mit RG max. 90.000 h⁻¹ und Aktivkomponente: Metallocidabmischung (TiO₂, 110 g/l, Al₂O₃, 30 g/l, SiO₂, 10 g/l) auf einer Metallwabe mit 23 Zellen pro cm² Zellteilung (150 cpsi).

2) Ein Reduktionskatalysator 5 mit RG max. 30.000 h⁻¹ und einer V₂O₅/WO₃/TiO₂-Beschichtung auf einer Metallwabe mit 31 Zellen pro cm² Zellteilung (200 cpsi).

3) Ein Oxidationskatalysator 35, RG max. 90.000 h⁻¹ mit Pt/Al₂O₃ auf einer Metallwabe mit 31 Zellen pro cm² Zellteilung (200 cpsi).

Die Einlaufkammer 32, der Drallkegel 33, die Sprühdüse 9 und die als Emulgierleitung ausgebildete Förderleitung 10 sind in den abgasbeaufschlagten Oberflächen mit einer Metallocidschicht 52 aus TiO₂/Al₂O₃/SiO₂/ZrO₂ überzogen.

Als Ergebnis der Abgasnachbehandlung wurde gefunden: 3,2 g NO_x/KWh (Verminderung um 71%), 0,9 g CO/KWh (74%) und 0,22 g HC/KWh (80%). Zur Partikelmessung wurde ein teflonbeschichteter Glasfaserfilter, durch den jeweils 50 Nl Abgas gepumpt wurde, herangezogen. In einem H₂O/Isopropanol-Extrakt wurde der Filter mit HPLC/UV [Tucker, Bade, Analytical Letters 25 (1992) 2265] Harnstoff und Cyanursäure

bestimmt. Ergebnis: Harnstoff- und Cyanursäureschlupf < 1 mg/KWh. Dieser geringe Wert zeigt, daß keine meßbare Erhöhung der Partikelmasse durch das Eindüsen von Harnstoff als Feststoff verursacht wird. Im Bereich der Einlaufkammer 32 und des Drallkegels 33 waren keine Ablagerungen von Harnstoff oder Harnstoffzersetzungsprodukten auffindbar. Die Eindüsung der Harnstoffmikroprills erfolgt oberhalb einer Mindestabgastemperatur von 200° C, mit der für einen NO_x-Abbau von 71% äquivalenten Harnstoffmenge.

Vergleichsbeispiel 2

In einem weiteren Versuch wurde in gleicher Weise, wie im Beispiel 1, verfahren, jedoch ohne Beschichtung der Innenseite der Einlaufkammer 32, der Außenseite des Emulgierrohrs 10 und der Düse 9 sowie des Drallkegels 33 mit Mischoxiden. Nach 8 h Motorbetriebsdauer im 12-Stufenzirkus wurden lokal starke Korrosionsstellen (zum Teil Lochfraß) im Bereich der Innenwand der Vorkammer 32 festgestellt. Hier zeigt sich die von flüssigem Harnstoff her bekannte Korrosivität. Der eingesetzte Werkstoff für die vorgenannten Bauteile 9, 10, 32, 33 war austenitischer 18/8-Edelstahl.

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven katalytischen NO_x-Reduktion in wasser dampf- und sauerstoffhaltigen Gasen (18) unter Anwendung von Harnstoff (12) als Reduktionsmittel und einem NO_x-Reduktionskatalysator (5), wobei der Harnstoff (12) vor Kontakt mit dem Reduktionskatalysator (5) an einem Hydrolysekatalysator (34) quantitativ zu NH₃ und CO₂ hydrolysiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß Harnstoff (12) als Feststoff in Form von Mikroprills mit einem Durchmesser von 10 - 1000 µm in das Gas (18) eindosiert und direkt auf den Hydrolysekatalysator (34) aufgebracht wird.

Claims

1. Process for selective catalytic NO_x reduction in gases (18) containing water vapour and oxygen using urea (12) as the reducing agent and an NO_x reducing catalytic converter (5) whereby the urea (12) is, prior to contact with the reducing catalytic converter (5), hydrolysed quantitatively to NH₃ and CO₂ at a hydrolysis catalytic converter (34), characterised in that urea (12) is metered into the gas (18) as solid matter in the form of microprills with a diameter of 10 - 1000 µm and applied direct to the hydrolysis catalytic converter (34).

Revendications

1. Procédé de réduction catalytique sélective de NO_x dans des gaz (18) contenant de la vapeur d'eau et de l'oxygène, en utilisant de l'urée (12) comme

BEST AVAILABLE COPY

agent réducteur et un catalyseur de réduction NO_x (5), l'urée (12) étant hydrolysé quantitativement en NH₃ et CO₂ dans un catalyseur d'hydrolyse (34) avant d'être mise en contact avec le catalyseur réducteur (5).

5

caractérisé en ce que

l'urée (12), dosée dans le gaz (18) sous la forme de microbilles d'un diamètre compris entre 10 et 1000 µm, est appliquée directement sur le catalyseur d'hydrolyse (34).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4

BEST AVAILABLE COPY

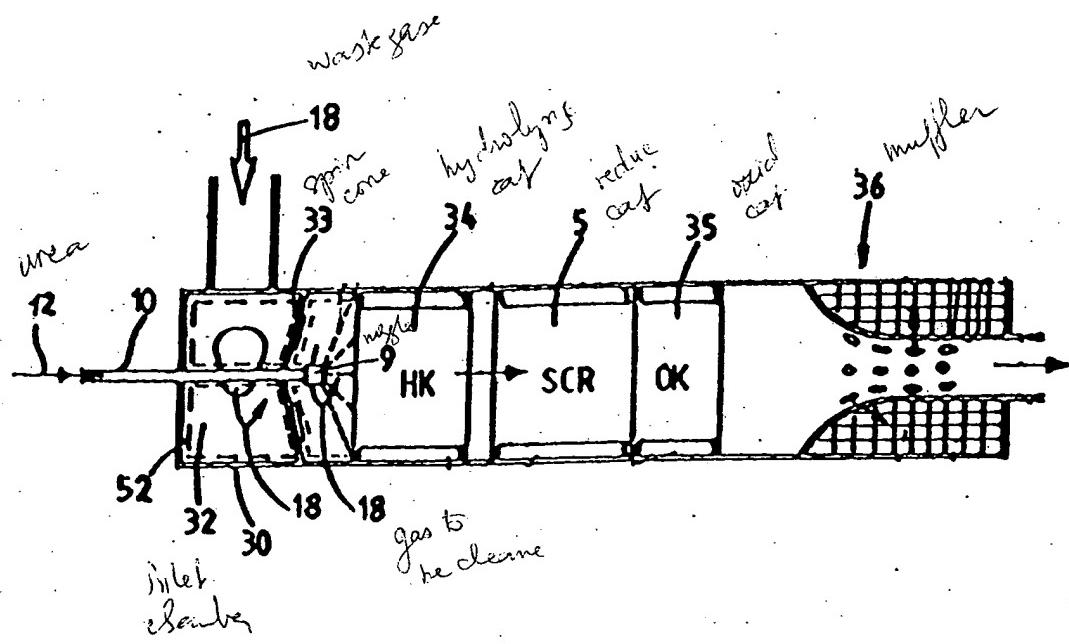
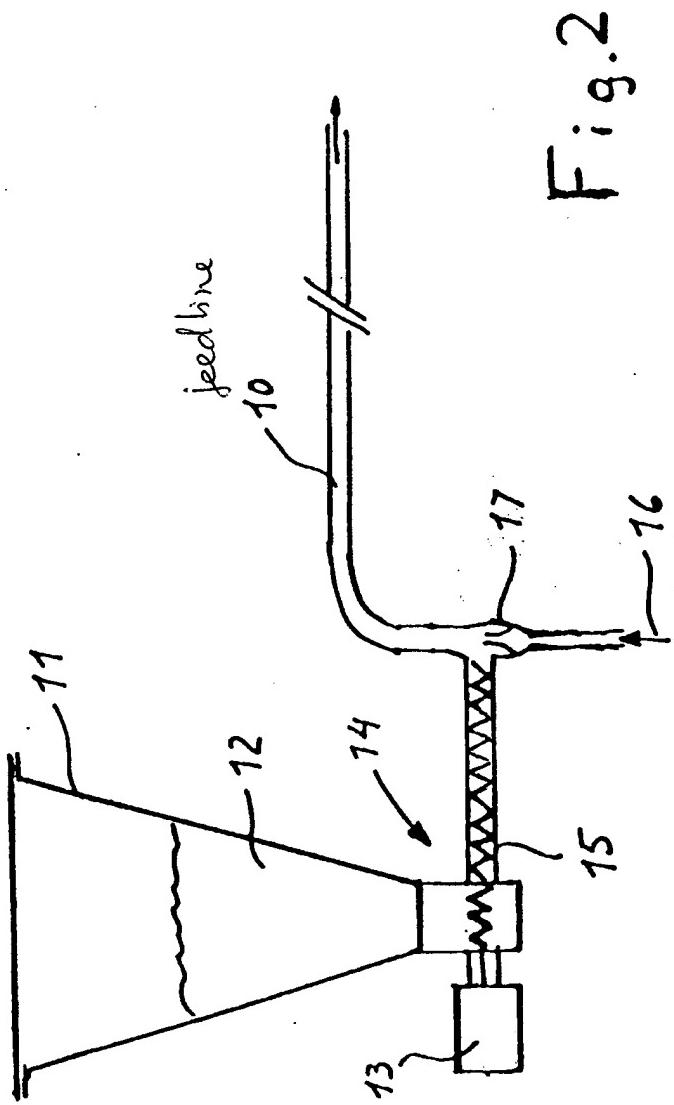


Fig.1

REST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY



PTO 2000-1128

CY=EP DATE=19940921 KIND=A1
PN=0615777

PROCESS AND DEVICE FOR THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO_x
IN OXYGEN-CONTAINING GASES

[verfahren und vorrichtung zur selektiven katalytischen reduktion
von NO_x in sauerstoffhaltigen gasen]

Jacob Eberhard et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. January 2000

Translated by: Diplomatic Language Services, Inc.

PUBLICATION COUNTRY (19) : EP
DOCUMENT NUMBER (11) : 0615777
DOCUMENT KIND (12) : A1
(13) :
PUBLICATION DATE (43) : 19940921
PUBLICATION DATE (45) :
APPLICATION NUMBER (21) : 94101681.8
APPLICATION DATE (22) : 19940204
ADDITION TO (61) :
INTERNATIONAL CLASSIFICATION (51) : B01D 53/36
DOMESTIC CLASSIFICATION (52) :
PRIORITY COUNTRY (33) : DE
PRIORITY NUMBER (31) : 4308542
PRIORITY DATE (32) : 19930317
INVENTOR (72) : EBERHARD, JACOB; KREUTMAIR, JOSEF
APPLICANT (71) : MAN NUTZFAHRZEUGE GMBH
TITLE (54) : PROCESS AND DEVICE FOR THE
SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF
NO_x IN OXYGEN-CONTAINING GASES
FOREIGN TITLE [54A] : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR
SELEKTIVEN KATALYTISCHEN
REDUKTION VON NO_x IN
SAUERSTOFFHALTIGEN GASEN

The invention concerns a process for the catalytic reduction of NO_x in oxygen-containing gases such as exhaust gases by using urea as a reducing agent and a NO_x reduction catalyst, wherein the urea, prior to coming into contact with the reduction catalyst, is quantitatively hydrolyzed with a hydrolysis catalyst to NH₃ and CO₂.

A process of this type is known from DE 40 38 054 where a urea solution contained in a storage container is finely sprayed onto a heated evaporator/catalyst and conducted, together with the gases to be cleaned, through a reduction catalyst (SCR catalyst). This concerns the use of an aqueous urea solution with a relatively high freezing point (-11°C) and which therefore requires heating of a supply and feed system in many applications (e.g., operation of vehicles during winter). To produce the aqueous urea solution, in addition, salt-free, deionized water is required to prevent the catalysts from "calcifying," i.e., becoming deactivated by deposits of the catalyst surfaces from sodium, calcium, and magnesium salts. The use of deionized water makes the production of the aqueous urea solution more expensive. The required heat for evaporation and hydrolysis of the aqueous urea water solution (32.5 % by weight) is approximately 7,700 kJ/kg urea (heating from 25 to 250°C). Approximately 80% of this energy alone is required for evaporation of water and overheating the water vapor to 250°C. The injection of an aqueous urea solution into the waste gas frequently leads to significant cooling of the gases, which in the case of small waste gas mass flows may be, e.g., 35°C. As a result, a temperature may

be used which is below the lower operating temperature limit of the SCR catalyst, and the reduction of NO_x in the waste gas does not occur with the required degree of conversion. Another disadvantage of the aqueous solution is that due to the water content, the weight of the reducing agent to be transported in vehicles increases by 67.5%, and the volume of the storage container per kg urea from 1.43 l (solid urea) to 2.82 l (32.5% urea solution).

The object of this present invention is to further develop the prior art process such as to eliminate the disadvantages associated with the application of an aqueous urea solution as a reducing agent.

According to this present invention, this object is achieved with the characteristics set forth in Claim 1.

It was found that an aerosol made from urea powder or prills and air can be used, with the help of gas mixers, evaporators, and catalysts such as disclosed, e.g., in DE 42 03 807, as efficiently as a reducing agent for NO_x reduction as an aqueous urea solution while the disadvantages mentioned above associated with the application of an aqueous urea solution can be entirely avoided. The use according to this present invention of solid urea offers many advantages. There are no limitations in terms of operation during winter, which is particularly advantageous for motor vehicles, since no additional heating of the supply tank and dosing system are necessary.

Additionally, the volume of the storage container can be reduced by half, and the weight of the reducing agent can be decreased by at least

67%. The lower operating temperature limit of the system can be reduced by a maximum of 35%. In addition, due to significantly lower application, production, and transportation costs, the costs of the reducing agent are reduced.

In terms of use of the system in motor vehicles, the aforementioned advantages translate to significantly better performance of the entire system. For stationary use, the advantages constitute a technical improvement.

The urea is preferably used in the form of prills up to 5 mm in diameter or as microprills, which can very accurately be proportioned by using precision dosing devices.

The invention covers a device to perform the process which is characterized by the features set forth in Claim 7.

To control the corrosivity of the molten urea, which is high in the 150 to 600°C range, in an embodiment of this invention, it is proposed to coat all surfaces that are exposed to both urea and waste gas at the same time with metal oxide mixtures as per the system Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 - ZrO_2 . A prior art solution of this problem would be the use of so-called urea steels. Urea steels, however, are very costly, high-alloyed materials whose application has a significant adverse impact on the costs of a waste posttreatment system. The coatings, however, do not only act as corrosion protection, but they also activate the hydrolysis of the drops of molten urea, formed during the injection of solid urea into hot waste gas, with the vapor of the exhaust gases, while forming

NH₃ and CO₂.

For precise dosing and smooth feeding of the urea prills or microprills, it is necessary to keep the material free-flowing; urea is hygroscopic, and under stress, it is prone to cold flow. During the storage and supply of urea, there is a basic risk of agglutination, and therefore of malfunctions during dosing.

A prior art solution of this problem is described in US 3,112,343. This solution comprises the conditioning of urea with formaldehyde. This solution is not suitable for the application of NO_x reduction in exhaust gases since, in addition, undesired organic compounds are introduced into the waste gas. In a similar manner, powdering with basic aluminum sulfate (DE 10 24 533) or magnesium carbonate (US 2,725,397) to prevent agglutination is not suitable since the particle content of the exhaust gases is raised to inadmissibly high values.

The problem is solved in another embodiment of this present invention where urea prills with a low water content, less than 0.5 %, are packed in an airtight and humidity-free manner. For that purpose, plastic containers can be used. After placing the plastic container in the storage container, the removal spot is opened by piercing. It is also possible, however, to add the urea prills as a powder with between 1 and 2% of organic nitrogen compounds such as melamine, ammeline, ammelide, or cyanuric acid which themselves can be hydrolyzed, in a manner similar to urea, in NH₃ and CO₂.

The invention will be described in more detail by referring to the

embodiment schematically shown in the drawing.

Fig. 1 shows a dosing system for solid urea,

Fig. 2 shows a catalyst string connected to the dosing system, and

Fig. 3 shows a detail of Fig. 2.

A storage container 11 (Fig. 1) contains urea in the form of prills 12 with diameters of up to 5 mm or microprills. The storage container 11 terminates in a motor-driven (13) spiral-tube precision dosing device 14 whose outlet tube 15 terminates perpendicularly in a feed line 10. Feeding of the urea microprills is achieved by means of compressed air 16 which is injected, via an injection nozzle 17 upstream from the termination of the outlet tube 15 of the dosing device 14, into the feed line 10, thereby entraining the prills 12. In case prills 12 are used, a grinding mill 19, possibly a disk mill, is provided downstream from the dosing device 11.

To maintain the free flow of the urea, the urea is contained in a plastic container (not shown) inside of the storage container 11. The plastic container is opened by means of a piercing mechanism, also not shown herein, arranged in the outlet area of the storage container 11.

The feed line 10 terminates in a catalyst system 30 shown in Fig. 2, such catalyst system comprising an inlet chamber 32, a hydrolysis catalyst 34, a reduction catalyst 5, an oxidation catalyst 35, and a muffler 36.

In its outlet, the feed line 10 terminating in the inlet chamber 32 is provided with a pressure atomizer nozzle 9. Into the inlet chamber

32, the gas to be cleaned 18, e.g., waste gas of a diesel engine, is furthermore tangentially introduced. The resulting spin in the waste gas is reinforced by a spin cone 33 which divides the inlet chamber 32 in two chambers. Due to the spin cone 33, the waste gas 18 reaches the second chamber, where the pressure atomizer nozzle 9 is located.

To boost the mixing of these two components initiated by the spin of the gases 18 and the atomization of urea of 12, as a carrier of the hydrolysis catalyst 34, a multicellular mixer 34' is provided. The mixer 34' has, as shown in Fig. 3, a large number of essentially longitudinal channels 20 of small diameter. The channels 20 are provided with a plurality of deflections 21. The walls of 22 of the channels 20 are made from thin sheet metal provided with holes or bores 23 which permit partial streams to flow from one channel into an adjacent channel.

The following is a detailed description of different embodiments of the process according to this present invention.

Example 1

For the production of exhaust gas, a 12 l six-cylinder engine is used with a consumption-optimized setup and a diesel fuel with a sulfur content of 0.045%. The engine is operated in a 13-step test as per 88/77/EEC. The purpose of testing was to reduce the limited pollutants of 11 g NO_x/KWh; 3.5 g CO/KWh; and 1.1 g HC/KWh by at least 70% each. As a reducing agent for NO_x, urea microprills with a diameter of between 0.4 and 0.8 mm were sprayed onto the catalyst system as per Fig. 2 by using the dosing device (without grinding mill 19) depicted in Fig. 1. The

following catalysts were used:

- 1) A hydrolysis catalyst 34 with a reaction speed of no more than 90,000 h⁻¹, and the active component: metal oxide mixture (TiO₂, 110 g/l, Al₂O₃, 30 g/l, SiO₂, 10 g/l), and a carrier 34' in the form of a metal honeycomb with a cell separation of 150 cpsi as per Fig. 3.
- 2) A reduction catalyst 5 with a reaction speed of no more than 30,000 h⁻¹, and a V₂O₅/WO₃/TiO₂ coating on a metal honeycomb with a cell separation of 200 cpsi.
- 3) A oxidation catalyst 35, reaction speed no more than 90,000 h⁻¹ with Pt/Al₂O₃, on a metal honeycomb with a cell separation of 200 cpsi.

The waste-gas exposed surfaces of the inlet chamber 32, the spin cone 33, the spray nozzle 9, and the feed line 10 provided as an emulsion line, are coated by a metal oxide layer 52 of TiO₂/Al₂O₃/SiO₂/ZrO₂.

Waste gas posttreatment yielded the following result: 3.2 g NO_x/KWh (reduction by 71%), 0.9 g CO/KWh (74%), and 0.22 g HC/KWh (80%). For particle metering, a teflon-coated glass fiber filter was used through which 50 Nl of waste gas was pumped each time. In a H₂O/isopropanol extract, the filter was analyzed with HPLC/UV [Tucker, Blade, Analytical Letters 25 (1992) 2265] urea and cyanuric acid. Result: urea and cyanuric acid creep < 1 mg/KWh. This low value shows that the injection of solid urea does not cause any measurable increase in particle mass. In the area of the inlet chamber 32 and of the spin cone 33, no deposits

of urea or urea decomposition products could be detected. The urea microprills are injected above a minimum waste gas temperature of 200°C, at a quantity of urea equivalent to a NO_x reduction of 71%.

Comparative Example 2

In another test, the same procedure was used as described in Example 1, although without coating the inside of the inlet chamber 32, the outside of the emulsion tube 10 and of the nozzle 11 as well as of the spin cone 33 with mixed oxides. After operating the engine for 8 h in a 12-step cycle, very pronounced localized corrosion was detected (in part pitting) in the area of the inside wall of the prechamber 32. This illustrates the corrosivity known from liquid urea. The material used in the aforementioned components 10, 11, 32, 33 was austenitic stainless steel 18/8.

Example 3

980 g urea prills (0.5 to 0.85 mm: 60%, 0.85 to 1 mm: 30%) were powdered together with 2 g finely ground melamine in a mixing drum. The prills treated in such a manner remained free-flowing even after several weeks of storage in a plastic bag under the stress of a lead bar 50 kg in weight.

Claims

1. A process for selective catalytic reduction of NO_x in oxygen-containing gases by using urea as a reducing agent and a NO_x reduction catalyst, the urea prior to coming into contact with the reduction catalyst being quantitatively hydrolyzed to NH₃ and CO₂, wherein the urea (12) is added to the gas (18) as a solid.

2. A process according to Claim 1, wherein urea is used in the form of microprills (12) and the microprills with diameters of 10 to 1,000 μm, preferably of 50 to 200 μm, are added in precise quantities by means of a precision dosing device (14), and a solid/air mixture is alloyed by using compressed air (16) from an atomizer nozzle (9).

3. A process according to Claim 1 or 2, wherein urea prills (0.5 to 5 mm in diameter) (12) are used and the prills are proportioned with a precision dosing device (14), crushed in a grinding mill (19), and alloyed to form an aerosol by using compressed air (16).

4. A process according to Claim 2 or 3, wherein the urea prills (12) with a water content of less than 0.5% are packed in an airtight and humidity-free manner in plastic or other containers.

5. A process according to Claim 4, wherein the urea packages are introduced into a urea storage container (11) and opened by using a piercing mechanism.

6. A process according to Claim 3 or 4, wherein the urea prills (12) are stabilized by adding an antiagglutinant substance which can be easily split through hydrolysis in NH₃ and CO₂, e.g., melamine, ammelide,

ammeline, and cyanuric acid.

7. A device for performing the process according to Claim 1, comprising a storage container (11) for urea (12) and a feed line (10) connected therewith, said feed line having a pressure atomizer nozzle (9) which terminates in an inlet chamber (32) of a catalyst system (30), wherein between the storage container (11) and the feed line (10), a dosing device (14) for solids is provided whose outlet (15) terminates in the feed line and the feed line is connected with a compressed air feed line (16,17) to which compressed air (16) can be applied to transport urea being used as a solid.

8. A device according to Claim 7, wherein a precision dosing device (14) is provided.

9. A device according to Claim 7 or 8, wherein, downstream from the dosing device (14) in the flow direction, a grinding mill (19) such as a disk mill for urea prills (12) is provided.

10. A device according to one of Claims 7 to 9, wherein all surfaces of the urea transport system (10,9) and of the catalyst system (30,32,33) which are simultaneously exposed to urea (12) and an oxygen-containing gas to be cleaned are coated with metal oxide mixtures of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (52).